

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08255628 A**(43) Date of publication of application: **01.10.96**

(51) Int. Cl.

H01M 10/30(21) Application number: **07057032**(22) Date of filing: **16.03.95**(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor:
SUGANO KENICHI
ISHIZUKA SEIJI
KOMIYAMA TAKESHI
OTOHATA HIDEKAZU

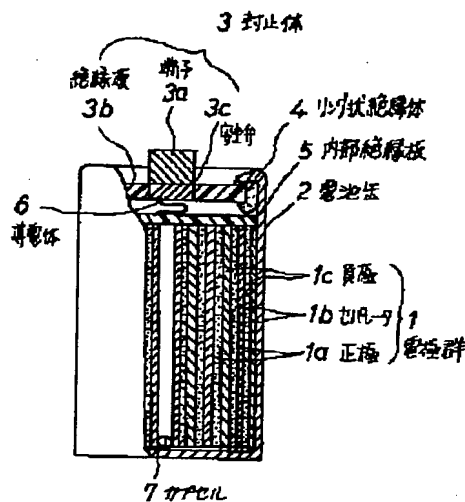
(54) NICKEL HYDROGEN SECONDARY BATTERY**(57) Abstract:**

PURPOSE: To prevent the lowering of capacity in the preservation condition at a high temperature for a long time by arranging a micro capsule 7, of which seal is broken at the predetermined temperature so as to emit the manganese compound, with an electrode group.

CONSTITUTION: An electrode group 1 formed by winding a band-shape layered product, which is formed of a positive electrode 1a mainly composed of nickel oxide and cobalt oxide group and a separator 1b and a negative electrode 1c mainly composed of hydrogen storage alloy, is wound so as to form, is housed in a case 2 with the alkali electrolyte so as to form a battery. At this stage, a micro capsule 7, in which potassium permanganate powder is sealed, is arranged at a center space of the electrode group 1. The micro capsule sealing material is made of, for example, a film of nylon 6-66-610-12 copolymer at 150 μ m of thickness, and the melting point is set at 87-89°C. After the first charging, the battery is maintained at 100°C for 15 minutes so as to break the seal of the micro capsule, and the potassium permanganate is eluted so as to

restrict the reduction of tri-valent cobalt in the positive electrode 1a in the preservation condition.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-255628

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl.
H 0 1 M 10/30

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 10/30

技術表示箇所

Z
A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-57032

(22)出願日 平成7年(1995)3月16日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 菅野 徹一

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72)発明者 石塚 清司

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72)発明者 小見山 健

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

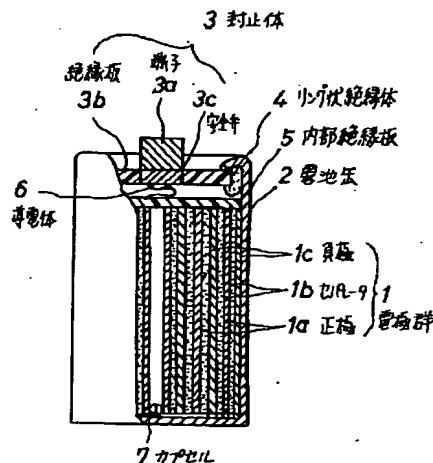
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ニッケル水素二次電池

(57)【要約】

【目的】 長期間の保存や放置、もしくは高温下に放置したときでも、電池容量の低減が抑制された耐久性のすぐれたニッケル水素二次電池の提供を目的とする。

【構成】 水素吸蔵合金を主成分として成る負極1cとニッケル酸化物およびコバルト酸化物系を主成分として成る正極1aとをセパレータ1bを介挿して捲回して成る電極群1と、前記電極群1を収容・装着する電池缶2と、前記電池缶2内に電極群1とともに収容された電解液およびマンガン化合物封入マイクロカプセル7と、前記電池缶2を封止する封口板3と、前記電極群1に一端側が接続して電池缶2外に各別に導出された正極端子3aおよび負極端子（電池缶2が兼ねる）とを備え、かつ前記マイクロカプセル7が融点70～120℃の高分子化合物で形成されていることを特徴とする。さらに要すれば、前記マイクロカプセル7は、融点70～120℃より好ましくは90～100℃の高分子化合物で形成されていることが望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金を主成分として成る負極とニッケル酸化物およびコバルト酸化物系を主成分として成る正極とをセバレータを介挿して捲回して成る電極群と、

前記電極群を収容・装着する電池缶と、

前記電池缶内に電極群とともに収容された電解液およびマンガ化合物封入マイクロカプセルと、

前記電池缶を封止する封口板と、

前記電極群に一端側が接続して電池缶外に各別に導出された正極端子および負極端子とを備え、かつ前記マイクロカプセルが融点 70～120℃の高分子化合物で形成されていることを特徴とするニッケル水素二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 の記載において、マイクロカプセルが融点 70～120℃のポリアミド系高分子で形成されていることを特徴とするニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニッケル水素二次電池に係り、さらに詳しくは、水素吸蔵合金を主成分として成る負極を備え、長期保存後でも良好な特性を呈するニッケル水素二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】水素吸蔵合金を負極としアルカリ溶液中で電気分解を行うと、生成した水素を水素吸蔵合金（負極）自身が吸蔵する。また、ニッケル極など適切な正極を対極として放電を行うと、前記吸蔵した水素を放出するとともに、この放出された水素が酸化されて再び水を生成する。そして、この反応は、充放電に対応して可逆的に起こすことが可能で、また、負極自体も大量の水素吸蔵性から、電池容量を大きく設定し得るので、水素吸蔵合金を負極材料とした二次電池が開発されている。しかも、この種の二次電池は、水銀やカドミウムなどを構成材料としないので、公害問題なども回避し得るとい

多くの利点を備えている。

【0003】図 4 は、この種のニッケル水素二次電池の要部構成を一部断面的に示したもので、一般的に筒状に構成されている。図 4 において、1 はニッケル酸化物およびコバルト酸化物系を主成分として成る帯状の正極 1a、帯状のセバレータ 1b および水素吸蔵合金を主成分として成る帯状の負極 1c から成る積層体を巻装・捲回して形成した電極群、2 は一方の電極端子を成す一端が開口する筒状外装ケース（電池缶）で、前記電極群 1 を内装・配置（収容・装着）している。なお、前記電極群 1 は最外層に負極 1c が位置するように巻装・捲回され、筒状外装ケース 2 内壁面と電気的に接続しており、また、筒状外装ケース 2 内には、前記電極群 1 とともに電解液が注入・収容されている。さらに、3 は前記電極群 1 など収容・装着した筒状外装ケース 2 の開口部を液密に封止する封止体である。この封止体 3 は他方の電極端子 3a お

よび絶縁板 3b から成り、かつゴム製の安全弁 3c を備えた構成を成しており、リング状絶縁体（シールドバックリング）4 を介して、筒状外装ケース 2 の開口部を嵌合・装着（かしめ加工）することによって液密に封止している。図中 5 は内部絶縁板、6 は前記正極 1a と電極端子 3a とを電気的に接続する導電体である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記構造のニッケル水素二次電池は、(a) 長期間保存したとき、(b) 機器に組み込んだまま長期間放置したとき、あるいは (c) 高温下に放置したときなどに、電池容量が低下し易いという問題がある。このような問題の主因としては、正極であるニッケル極中のコバルト酸化物、すなわちオキシ水酸化コバルトで形成される導電マトリックスの破壊が挙げられる。つまり、導電マトリックスは、コバルトの価数が 3 価から 2 価に還元することによって破壊され、この導電マトリックスの破壊によって、正極での集電効率が悪くなり電池容量が低下すると考えられる。したがって、一旦形成したオキシ水酸化コバルトから成る導電マトリックスの還元を抑制し得れば、前記電池容量の低下を防止し得るといえる。

【0005】前記導電マトリックスの還元を抑制する手段として、オキシ水酸化コバルトの還元を抑える作用のある二酸化マンガ、過マンガン酸カリウムなどのマンガ化合物の添加・共存が考えられる。しかし、前記マンガ化合物は、コバルトの価数を 2 価から 3 価への酸化反応を抑制する作用を呈するため、コバルト化合物の酸化による導電マトリックスの形成（オキシ水酸化コバルトの生成）が妨げられ、結果的にはニッケル水素二次電池を低容量化せよという問題がある。

【0006】本発明は上記事情に対処してなされたもので、長期間の保存や放置、もしくは高温下に放置したときでも、電池容量の低減が抑制された耐久性のすぐれたニッケル水素二次電池の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係るニッケル水素二次電池は、水素吸蔵合金を主成分として成る負極とニッケル酸化物およびコバルト酸化物系を主成分として成る正極とをセバレータを介挿して捲回して成る電極群と、前記電極群を収容・装着する電池缶と、前記電池缶内に電極群とともに収容された電解液およびマンガ化合物封入マイクロカプセルと、前記電池缶を封止する封口板と、前記電極群に一端側が接続して電池缶外に各別に導出された正極端子および負極端子とを備え、かつ前記マイクロカプセルが融点 70～120℃の高分子化合物で形成されていることを特徴とする。さらに要すれば、前記マイクロカプセルは、融点 70～120℃より好ましくは 90～100℃の高分子化合物で形成されていることが望ましい。

【0008】本発明に係るニッケル水素二次電池は、電

極群などを収容・装着する電池缶内に、マンガン化合物をマイクロカプセル化して封入・共存させたことを骨子としている。そして、このマイクロカプセル化に使用する高分子化合物については、融点70℃～120℃が要求される。その理由は、少なくとも70℃程度に加熱して行うニッケル水素二次電池の初充電時において、オキシ水酸化コバルト系の導電マトリックスが生成・形成されるまでの段階では、マンガン化合物がマイクロカプセルで封止（マイクロカプセルが破壊しない状態）され、オキシ水酸化コバルト系の導電マトリックスの生成・形成を妨害させない必要性からである。また、前記初充電によって一旦導電マトリックスが生成・形成した後は、マイクロカプセルを破壊し、マンガン化合物を封止から解放して導電マトリックスに接触させ、3価コバルトの還元抑制効果を発揮させるに当たり、融点が120℃を超えるとマイクロカプセルの破壊に高温を要することになって不経済で、ときには電池性能に悪影響が及ぶからである。こうした理由から、前記マイクロカプセル化用高分子化合物の融点は70～120℃の範囲で、より好ましくは90～100℃の範囲で選択される。

【0009】本発明において、マンガン化合物を封入・封止してマイクロカプセル化する高分子化合物としては、たとえばポリアミド系高分子、などが挙げられる。特に、ナイロン6-ナイロン66-ナイロン610-ナイロン12共重合体、ナイロン6-ナイロン66-ナイロン69-ナイロン12共重合体、ナイロン6-ナイロン610-ナイロン11-ナイロン12共重合体、もしくはこれらの2種以上の混合系が好ましい。

【0010】本発明において用いるマンガン化合物封入マイクロカプセルは、次のような手段で容易に製造できる。たとえば所定の高分子フィルム面に凹部を形設し、この凹部内にマンガン化合物の粉末を充填した後、前記粉末を充填面側に別の高分子フィルムを貼り合わせて凹部を密封する方法、あるいはマイクロカプセル用高分子の溶解液中に、マンガン化合物の粉末や結晶を懸濁させた後、濾取・乾燥処理して、粉末や結晶の表面を高分子膜で被覆する方法などがあげられる。

【0011】

【作用】本発明に係るニッケル水素二次電池は、オキシ水酸化コバルト系の導電マトリックスの還元による破壊を抑制する一方、初充電時に2価コバルト化合物の酸化によるオキシ水酸化コバルト化を妨害する機能を有するマンガン化合物をマイクロカプセルの状態内で蔵させてある。つまり、マンガン化合物は、マイクロカプセルが破壊されるまで不働状態におかれ、マイクロカプセルの破壊によって働状態化する形態でニッケル水素二次電池内に内蔵・内装されている。そして、前記マンガン化合物を封止するマイクロカプセルは、初充電時の電池温度および初充電終了（オキシ水酸化コバルト系導電マトリックスの形成）後の電池温度に呼応して、前記マイクロ

カプセルが破壊される。さらに言及すると、初充電時における2価コバルト化合物の酸化によるオキシ水酸化コバルト化が容易に確保されるとともに、オキシ水酸化コバルト化後においては、オキシ水酸化コバルトの還元が容易に抑制されることになる。したがって、高温放置や長期間放置などに対してもすぐれた耐久性を有するニッケル水素二次電池として機能する。

【0012】

【実施例】以下、図1、図2、図3(a)～(c)を参照して、本発明の実施例を説明する。図1は、この実施例に係る容量2400mAhに設計したニッケル水素二次電池の要部構成を一部断面的に示したもので、筒状に構成されている。図1において、1はニッケル酸化物およびコバルト酸化物系を主成分として成る帯状の正極1a、帯状のセパレータ1bおよび水素吸蔵合金を主成分として成る帯状の負極1cから成る積層体を巻装・捲回して形成した電極群、2は一方の電極端子を成す一端が開口する筒状外装ケース（電池缶）で、前記電極群1を内装・配置（収容・装着）している。なお、前記電極群1は最外層に負極1cが位置するように巻装・捲回され、筒状外装ケース2内壁面と電氣的に接続可能になっており、また、筒状外装ケース2内には、電極群1とともにアルカリ電解液が注入・収容されている。7は前記巻装・捲回して形成された電極群1の中心軸部空間に内装・配置した過マンガン酸カリウム封入（封止）のマイクロカプセルであり、たとえば図2に拡大して断面的に示すごとく構成されている。図2において、7aは過マンガン酸カリウム粉末、7bは前記過マンガン酸カリウム粉末7aを封止する高分子系マイクロカプセル材である。

【0013】さらに、3は前記電極群1など収容・装着した筒状外装ケース2の開口部を液密に封止する封止体である。この封止体3は他方の電極端子3aおよび絶縁板3bから成り、かつゴム製の安全弁3cを備えた構成を成しており、リング状絶縁体（シールドバックリング）4を介して、筒状外装ケース2の開口部を嵌合・装着（かしめ加工）することによって液密に封止している。図中5は内部絶縁板、6は前記正極1aと電極端子3aとを電氣的に接続する導電体である。

【0014】なお、前記過マンガン酸カリウム封入のマイクロカプセルは、図3(a)～(c)に実施態様を模式的に示すような工程によって製造した。まず、下記組成の厚さ150μmのポリアミドフィルム3種類をそれぞれ複数枚、および過マンガン酸カリウムをそれぞれ用意した。

【0015】ポリアミドフィルムA（電池A用）。

【0016】ナイロン6-ナイロン66-ナイロン610-ナイロン12共重合体（質量比30：15：15：40、融点87～89℃前後）

ポリアミドフィルムB（電池B用）。

【0017】ナイロン6-ナイロン66-ナイロン69-ナ

イロン12共重合体（質量比30：10：30：30、融点93～95℃前後）

ポリアミドフィルムC（電池C用）。

【0018】ナイロン6-ナイロン610-ナイロン11-ナイロン12共重合体（質量比30：20：25：25、融点85～87℃前後）

次いで、前記各種のポリアミドフィルム1枚について、図3（a）に断面的に示すごとく、一主面側に凹設（凸設）加工をそれぞれ施した後、図3（b）に断面的に示すごとく、前記凹設部にそれぞれ過マンガン酸カリウム粉末を充填する。その後、前記粉末充填面に平坦状のポリアミドフィルムを対応させて、熱圧着により図3（c）に断面的に示すごとく、粉末充填部を密封化した面を封着してから、密封化した粉末充填部を個々に分離し、それぞれ融点の異なる3種のマイクロカプセルを得た。

【0019】そして、前記ニッケル水素二次電池の構成では、これら3種のマイクロカプセルを、各別に内装・配置したので、厳密には3種のニッケル水素二次電池（電池A、B、C）を構成したことになる。

【0020】次に、前記各ニッケル水素二次電池を、それぞれ45℃で10時間エージングした後、0.1Cの定電流で150%初充電を行ってから、各二次電池を100℃の温度で15分間加熱・保持した。この初充電、加温（加熱）を行ってから、0.2Cの定電流で放電を行い、その後、通常の充放電を10サイクル行った。この充放電サイクル後、それぞれ放電状態にて60℃で3ヶ月間放置してから、0.3Cの定電流で120%の充電、1Cの定電流での放電を2サイクル行って、2サイクル目の放電容量をそれぞれ測定・評価したところ、電池Aは2418mAh、電池Bは2413mAh、電池Cは2419mAhで高い容量であった。

【0021】これに対して、比較例1として、前記構成において過マンガン酸カリウム封止マイクロカプセルを内装・配置しなかった他は同一構成としたニッケル水素二次電池の場合、1871mAhで放電容量の低減が著しかった。また、前記実施例の構成において、融点60℃程度の高分子化合物で過マンガン酸カリウムを封止して成るマイクロカプセルを内装・配置した他は同一構成としたニッケル水素二次電池（比較例2）の場合も、2230mAh程度と放電容量が低下していた。

【0022】上記実施例のニッケル水素二次電池は、い*40

* ずれも高温下に放電状態で保存しても、初期の高い容量が保持されており、長期保存性の良好さが確認された。

【0023】上記では、理論容量2400mAhのニッケル水素二次電池について説明したが、本発明はこれに限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採り得る。

【0024】

【発明の効果】上記説明から分かるように、本発明に係るニッケル水素二次電池は、放電状態や高温下など過酷な保存条件においても、すぐれた耐久性を保持するので、長期間に亘って所定の特性を呈することになり、この種ニッケル水素二次電池の実用に大きく寄与するものといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るニッケル水素二次電池の構造例を示す一部切り欠き断面図。

【図2】本発明に係るニッケル水素二次電池に内装・配置されるマイクロカプセルの構造例を示す拡大断面図。

【図3】（a）、（b）、（c）は本発明に係るニッケル水素二次電池に内装・配置されるマイクロカプセルの製造方法の実施態様例を模式的に示す斜視図。

【図4】従来のニッケル水素二次電池の構造例を示す一部切り欠き断面図。

【符号の説明】

1……電極群

1a……正極

1b……セパレーター

1c……負極

2……電池缶（筒状外装ケース）

3……封止体

3a……電極端子

3b……絶縁板

3c……安全弁

4……リング状絶縁体（シールバックング）

5……内部絶縁板

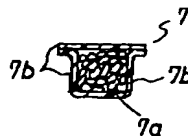
6……導電体

7……マイクロカプセル

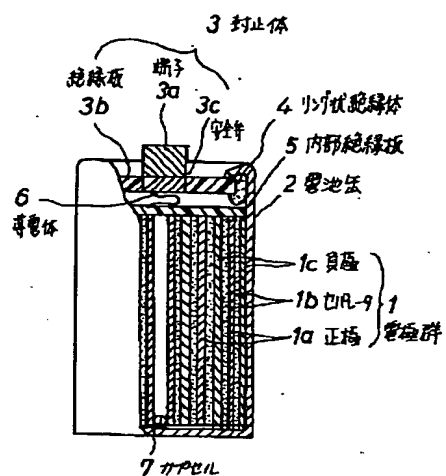
7a……マンガン化合物の粉末

7b……高分子カプセル材（カプセル膜）

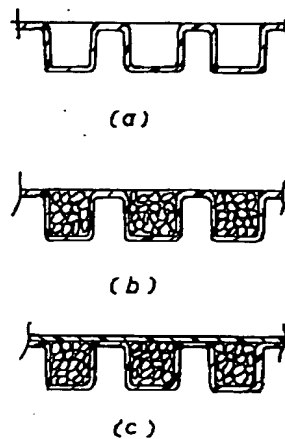
【図2】



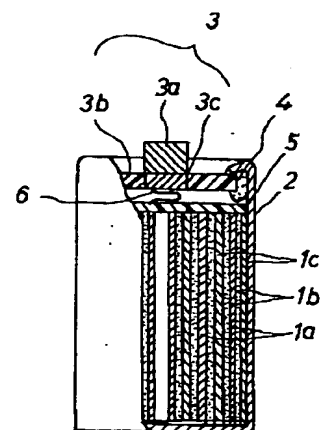
【図1】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 乙幡 秀和

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内